

## 明 細 書

ポリベンザゾール繊維およびそれからなる物品

### 技術分野

- [0001] 本特許出願は日本国特許出願第2003-412681号、同第2003-424648号、同第2003-424649号、同第2003-424650号、同第2003-424651号、同第2003-424652号、同第2003-424653号、同第2003-424654号、同第2003-424655号について、それぞれ優先権を主張するものであり、ここに引用することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。
- [0002] 本発明は、織物、編物、組み紐、ロープ、コードなどの後加工工程において糸がダメージを受けて糸にキンクバンドが発生した後も、高温高湿度に対して優れた耐久性を有するポリベンザゾール繊維、およびそれを含んでなる物品、とりわけ紡績糸、ゴム補強材、繊維強化複合材料、織編物、防刃材または防弾チョッキ、ロープ、セーリングクロスなどの物品に関する。

### 背景技術

- [0003] 高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾール若しくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られている。
- [0004] 通常、ポリベンザゾール繊維は、上記ポリマーやコポリマーと酸溶媒を含むドープを紡糸口金より押し出した後、凝固性流体（水、または水と無機酸の混合液）中に浸漬して凝固させ、さらに水洗浴中で徹底的に洗浄し大部分の溶媒を除去した後、無機塩基の水溶液槽を通り、糸中に抽出されずに残っている酸を中和した後、乾燥することによって得られる。
- [0005] ポリベンザゾール繊維は、強度などの力学特性に優れ、かつ耐熱性も高いため、種々の用途に使用されているが、近年、さらに性能の向上が望まれている。特に、ポリベンザゾール繊維を含んでなる物品に加工する際、例えば、織物、編物、組み紐、ロープ、コードなどの後加工工程において糸がダメージを受けて糸にキンクバンドが発生した後も高温高湿度に対して優れた耐久性を有する、すなわち、高温かつ高湿

BEST AVAILABLE COPY

度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維が強く望まれている。

[0006] 例えば、ポリベンザゾール繊維を用いた紡績糸は知られている。しかしながら、ポリベンザゾール繊維を用いた紡績糸のさらなる性能の向上が望まれており、特に、織物、編物、組み紐、ロープ、コードなどの後加工工程において糸がダメージを受け、糸にキンクバンドが発生した後でも高温高湿度に対して優れた耐久性を有する、すなわち、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維が強く望まれていた。

[0007] また、従来、タイヤ、ホースおよびベルト等のゴム補強材として使用される繊維に関しては、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、ガラス繊維およびスチール繊維が中心であった。近年、高強度、高弾性率を有する、ケブラーに代表される芳香族ポリアミド繊維が、各種ゴム補強材として用いられている。この芳香族ポリアミド繊維と比較してもはるかに高い強度・弾性率を有し、また、耐熱性、寸法安定性にも優れるポリベンザゾール繊維は、ゴム補強材として注目されている。従って、ゴム資材分野で従来の有機繊維では性能的に不十分であった、より高強度、高耐熱性が要求される用途での補強用繊維として、ポリベンザゾール繊維の使用が検討されている。

[0008] しかしながら、特に、そのゴム補強体に動的疲労が掛かる場合、ゴム中が高温かつ高湿度の環境となる場合に強度を十分に維持することができるゴム補強用のポリベンザゾール繊維が強く望まれていた。

[0009] 従来、繊維強化複合材料としては、ガラス繊維が使用されてきたが、高強度化、軽量化を目的として、最近では、炭素繊維あるいはアラミド繊維を用いたものが開発、実用化されている。しかし、炭素繊維は力学性能的には非常に優れるものの、衝撃性が悪く、脆いという問題点があった。一方、アラミド繊維は、耐衝撃性は比較的良好的な性能を示すが、その弾性率が炭素繊維よりも低いために補強効果が小さい。そこで、ポリベンザゾール繊維からなる繊維強化複合材料は、耐衝撃性、弾性率共にすぐれ、炭素繊維を凌ぐ補強効果を示し、次世代の繊維強化複合材料として期待されている。

[0010] しかしながら、ポリベンザゾール繊維を含む繊維強化複合材料のさらなる性能の向

上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなる繊維強化複合材料が強く望まれていた。

[0011] また、ポリベンザゾール繊維は上記した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、防護材料、防護衣料および産業用資材を構成する繊維構造物としても使用されている。しかしながら、ポリベンザゾール繊維を含む織編物のさらなる性能の向上が期待されており、特に、高温高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなる織編物が強く望まれていた。

[0012] 従来、防刃材または防弾チョッキとして、アラミド繊維が使用されてきたが、最近では高強度ポリエチレン繊維を用いたものが開発、実用化されている。しかし、アラミド繊維を用いた防刃材または防弾チョッキは、要求される防護性能を発現するためには多くの繊維が必要となり、そのため重量が重く、厚みが厚くなるため、着心地が悪いことから常時着用されなかった。一方、高強度ポリエチレン繊維を用いた防刃材または防弾チョッキにおいては、重量の低減はなされたが、比重が小さいため厚みの低減には至らなかった。そこで、ポリベンザゾール繊維からなる防刃材または防弾チョッキは、アラミド繊維、高強度ポリエチレン繊維を凌ぐ防護性能を示し、軽量でかつ肉厚の薄い次世代の防刃材または防弾チョッキとして期待されている。

[0013] しかしながら、ポリベンザゾール繊維を含む防刃材または防弾チョッキのさらなる性能の向上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなる防刃材または防弾チョッキが強く望まれていた。

[0014] また、ポリベンザゾール繊維は上記した通り、強度などの力学特性に優れ、かつ耐熱性も高いため、ヨットロープをはじめとする強度や耐摩耗性が必要とされるロープ用途に広く用いられてきた。しかし、ポリベンザゾール繊維は非常に高度に配向した分子鎖構造を有するため、ロープ製造工程における機械的ダメージを受けやすい。そのため、ロープ、コードなどの後加工工程において糸がダメージを受けて糸にキンクバンドが発生した後も高温高湿度に対して優れた耐久性を有する、すなわち、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することがで

きるポリベンザゾール繊維が強く望まれていた。

- [0015] また、ポリベンザゾール繊維を含むセールクロスも広く使用されている。特にヨットレースで使用されるヨットセールには、設計された形状が風を受けても変化しないように高い引っ張り抵抗度や引っ張り強度が求められる。そのために、近年では、高強度・高弾性率繊維からなる織物やスクリムを2枚のポリエステルに代表されるようなフィルム間に挟み込みラミネート成型したセールクロスが主流となっている。またヨットセールを3次元一体成型により製造する方法も開発されており、本明細書に言うセールクロスとは、そのような3次元一体成型品を含む。従来それらの技術を使った製品には、パラアラミド繊維や炭素繊維が使用されていた。炭素繊維はパラアラミド繊維と比較して引っ張り弾性率が高くヨットセールの性能向上が期待されるが、一方で、折り曲げに弱く疲労性に劣るという問題があった。そのためポリベンザゾール繊維を含むヨットセールが開発され、すでに世界各国のヨットレースで好成績を収めている。

- [0016] しかしながら、ポリベンザゾール繊維を含むヨットセールのさらなる性能の向上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維からなるセールクロスが強く望まれていた。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

- [0017] 本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、糸がダメージを受けて糸にキンクバンドが発生した後でも、高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下の小さいポリベンザゾール繊維を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、該ポリベンザゾール繊維を含んでなる物品、とりわけ紡績糸、織編物、ゴム補強材、繊維強化複合材料、ロープ、セールクロス、防刃材または防弾チョッキなどの物品を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0018] すなわち、本発明は、以下の構成を採用するものである。

1.  $(a/b) \times 100$  で定義される強度保持率(%)の値が80%以上であることを特徴とするポリベンザゾール繊維。

但し、a: 撚り係数30になるようにS撚りで撚りかけを行った後30秒放置し、その後S

撚りで撚り係数6になる撚り数まで解撚し、その後80℃相対湿度80%の環境下で240時間処理した後に室温下に取り出して測定した強度をいう[cN/dtex]

b: 撚り係数30になるようにS撚りで撚りかけを行った後30秒放置し、その後S撚りで撚り係数6になる撚り数まで解撚した後測定した強度をいう[cN/dtex]

2. 単糸の平均直径Dが5〜22  $\mu\text{m}$ 、繊維長100mmの測定での平均強度が、4.5 GPa以上であることを特徴とする上記第1記載のポリベンザゾール繊維。

3. 繊維長500mmにわたって10mm間隔で単糸の直径を測定した際の変動係数C<sub>V</sub>(標準偏差/平均値)が0.08以下であることを特徴とする上記第1記載のポリベンザゾール繊維。

4. 繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が0.8〜1.4:1であることを特徴とする上記第1記載のポリベンザゾール繊維。

5. 熱分解温度が200℃以上である鉍酸に溶解する有機顔料を繊維中に含有してなることを特徴とする上記第1記載のポリベンザゾール繊維。

6. 有機顔料の含有率が2〜8質量%であることを特徴とする上記第5記載のポリベンザゾール繊維。

7. 上記第1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする紡績糸。

8. 上記第1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とするゴム補強用コード。

9. 上記第1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする複合材料。

10. 上記第1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする織編物。

11. 上記第1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする防刃材。

12. 上記第1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする防弾チョッキ。

13. 上記第1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用い

てなることを特徴とする高強度繊維ロープ。

14. 上記第1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とするセールクロス。

[0019] 本発明者らは、以下のことを見出し、発明を完成するに至った。

(1) 熱分解温度が200℃以上の高耐熱性であって鉱酸に溶解する有機顔料、好ましくはその分子構造中に-N=基及び／又はNH-基を有するもの、なかでもペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類を、繊維中に特定量含有せしめることにより、上記の有機顔料を糸中に含有せしめない場合と比較して、糸がダメージを受けて糸にキンクバンドが発生した後も高温高湿度に対する耐久性が改善されること、具体的には高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下が非常に抑制されること、

(2) さらに、ポリベンザゾール繊維の糸内部のpHが7近傍になるように保持することが非常に重要であって、それにより、糸がダメージを受けて糸にキンクバンドが発生した後も高温高湿度に対する耐久性が改善されること、具体的には高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下が非常に抑制されること。

#### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明のポリベンザゾール繊維からなる複合材料を製造するための樹脂含浸装置およびダイスの一例

#### 符号の説明

[0021] A:繊維糸条、B:導入角、C:ノズル径、D:平行部長さ、E:ダイス

#### 発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係るポリベンザゾール繊維とは、ポリベンザゾールポリマーを含んでなる繊維をいう。ポリベンザゾール(以下、PBZともいう)ポリマーとは、ポリベンゾオキサゾール(以下、PBOともいう)、ポリベンゾチアゾール(以下、PBTともいう)、およびポリベンズイミダゾール(以下、PBIともいう)よりなる群から選ばれる1種以上のポリマーをいう。

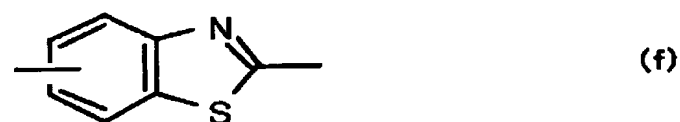
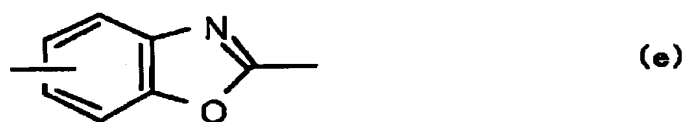
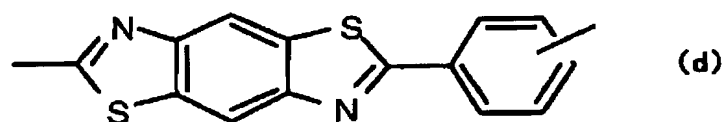
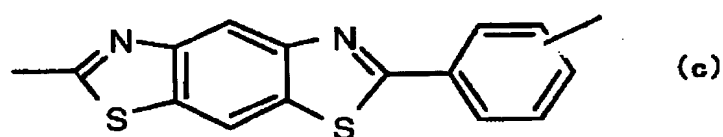
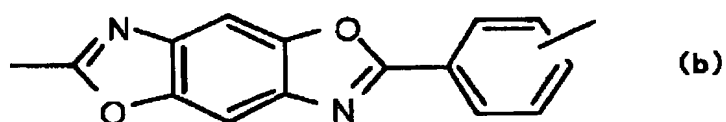
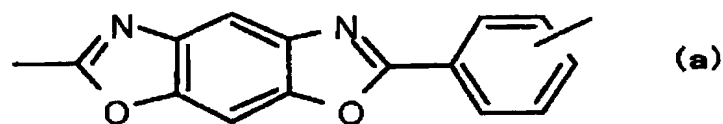
本発明において、PBOは芳香族基に結合されたオキサゾール環を含むポリマーを

いい、その芳香族基は必ずしもベンゼン環である必要は無い。さらにPBOには、ポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)や芳香族基に結合された複数のオキサゾール環の単位からなるポリマーが広く含まれる。同様の考え方は、PBTやPBIにも適用される。

また、本発明によるポリベンザゾールポリマーには、PBO、PBT及びPBIの任意の混合物、PBO、PBT及びPBIの二種以上に基づくブロックもしくはランダムコポリマー等も含まれる。

[0023] PBZポリマーに含まれる構造単位は、好ましくは、鉍酸中、特定濃度で液晶を形成するライオトロピック液晶ポリマーから選択される。当該ポリマーは構造式(a)〜(f)に記載されているモノマー単位を含んで成る。

[0024] [化1]



[0025] ポリベンザゾール繊維は、PBZポリマーを含有するドーブから製造し得る。当該ドーブを調製するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の酸が挙げられる。好適な非酸化性の酸の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸および高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。中でもポリリン酸及びメタンスルホン酸、特にポリリン酸が好適である。

[0026] ドーブ中のポリマー濃度は好ましくは少なくとも約7質量%であり、より好ましくは少なくとも10質量%、特に好ましくは少なくとも14質量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドーブ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のため、通常、ポリマー濃度は20質量%を越えない。



[0027] 本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドーブは、公知の方法で合成し得る。例えば、Wolfeらの米国特許第4,533,693号明細書(1985.8.6)、Sybertらの米国特許第4,772,678号明細書(1988.9.22)、Harrisの米国特許第4,847,350号明細書(1989.7.11)またはGregoryらの米国特許第5,089,591号明細書(1992.2.18)の記載を参照し得る。

上記文献によれば、好適なモノマーを、非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気で高速攪拌及び高剪断条件のもと約60℃から230℃までの段階的または一定昇温速度で温度を上げて反応させることにより、合成が行われる。

[0028] このようにして得られるドーブを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は、先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドーブは、紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は、一般にエアギャップと呼ばれ、通常空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等の気体を入れているが、溶媒を溶解することなく、かつドーブと反応しない液体を入れることも可能である。

[0029] 紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され、溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーを溶解している鉱酸に対し相溶性であってポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に、繊維またはフィラメントを接触させ、ドーブから酸溶媒を除去することである。好適な洗浄液体としては、例えば水や水と酸溶媒との混合物が挙げられる。フィラメントは、好ましくは残留鉱酸濃度が8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

[0030] 本発明における熱分解温度が200℃以上の高耐熱性を有し鉱酸に溶解する有機顔料としては、重合時あるいはポリマードーブ中に添加して紡糸後も繊維中に残るものであればよい。具体例としては、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、染色レーキ、インドリノン類、イソインドリン類、ジオキサジン類、ペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類等が挙げられる。その中でも分子内に-N=基及び／

又はNH-基を有するものが好ましく、より好ましくはペリノン及び／又はペリレン類、フタロシアニン類、キナクリドン類である。

- [0031] ペリノン及び／又はペリレン類としては、ビスベンズイミダゾ[2, 1-b:2', 1'-i]ベンゾ[lmn][3, 8]フェナントロリン-8, 17-ジオン、ビスベンズイミダゾ[2, 1-b:1', 2'-j]ベンゾ[lmn][3, 8]フェナントロリン-6, 9-ジオン、2, 9-ビス(p-メトキシベンジル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(p-エトキシベンジル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(3, 5-ジメチルベンジル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(p-メトキシフェニル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(p-エトキシフェニル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(3, 5-ジメチルフェニル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ジメチルアントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、2, 9-ビス(4-フェニルアゾフェニル)アントラ[2, 1, 9-def:6, 5, 10-d'e'f']ジイソキノリン-1, 3, 8, 10(2H, 9H)-テトロン、8, 16-ピランスレンジオン等が挙げられる。これらのペリノン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。
- [0032] フタロシアニン類としては、フタロシアニン骨格を有していればその中心に配位する金属の有無および原子種は問わない。これらの化合物の具体例としては、29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32銅、29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32鉄、29H, 31H-フタロシアニネート-N29, N30, N31, N32コバルト、29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32銅、オキソ(29H, 31H-フタロシアニネート(2-)-N29, N30, N31, N32), (SP-5-12)チタニウム等が挙げられる。また、これらのフタロシアニン骨格が1個以上のハロゲン原子、メチル基、メトキシ基等の置換基を有していてもよい。これらのフタロシアニン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。
- [0033] キナクリドン類としては、5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジメチルキノ[2, 3-b]アクリジナー

7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロキノ[2, 3-b]アクリジーン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジクロロキノ[2, 3-b]アクリジーン-7, 14-ジオン、5, 12-ジヒドロ-2, 9-ジブromoキノ[2, 3-b]アクリジーン-7, 14-ジオン等が挙げられる。これらのキナクリドン類の1つまたは2つ以上の化合物の併用もあり得る。

[0034] また、ペリレン類、ペリノン類、フタロシアニン類およびキナクリドン類の2つまたは3つ以上の化合物の併用も可能である。

[0035] これらの有機化合物を糸中に含有させる方法は特に限定されないが、ポリベンザゾールの重合のいずれかの段階、または重合終了時のポリマードープの段階で含有させることができる。例えば、ポリベンザゾールの原料を仕込む際に有機顔料を同時に仕込む方法、段階的または任意の昇温速度で温度を上げて反応させている任意の時点で有機顔料を添加する方法、また、重合反応終了時に反応系中に有機顔料を添加し、攪拌混合する方法が好ましい。

[0036] 本発明に係るポリベンザゾール繊維の最大の特徴は、撚係数30で撚りかけした後、80℃相対湿度80%の環境下で240時間処理した後の強度保持率が80%以上であることである。すなわち、本発明のポリベンザゾール繊維は、 $(a/b) \times 100$ で定義される強度保持率(%)の値が80%以上である。

但し、a: 撚り係数30になるようにS撚りで撚りかけを行った後30秒放置し、その後S撚りで撚り係数6になる撚り数まで解撚し、その後80℃相対湿度80%の環境下で240時間処理した後に室温下に取り出して測定した強度をいう[cN/dtex]

b: 撚り係数30になるようにS撚りで撚りかけを行った後30秒放置し、その後S撚りで撚り係数6になる撚り数まで解撚した後測定した強度をいう[cN/dtex]

本発明のポリベンザゾール繊維の強度保持率(%)は、好ましくは80-100%、更に82-100%、更に84-100%、更に85-100%、更に80-99%、更に80-98%、更に84-98%である。

[0037] ポリベンザゾール繊維は分子自身の剛直性が高く、分子鎖同士の相互作用が小さいため、繊維に曲げ応力がかかると繊維軸方向に対して垂直方向にキンクバンドが発生する。後加工の種類によりキンクバンドの発生の程度に差はあるものの、後加工処理を行うと通常キンクバンドが発生する。また、単に糸に撚りをかけるだけでも撚り

数が高くなるとキンクバンドが発生する。キンクバンドが発生したポリベンザゾール繊維を高温かつ高湿度下に長時間暴露すると、キンクバンドがない場合と比較して、暴露による強度低下が大きくなる傾向がある。しかし、紡糸後の糸中に前記の有機顔料を含有させることにより、キンクバンドが発生した場合であっても、高温高湿度に対する耐久性、すなわち、高温高湿度下に長時間暴露したときの強度低下を小さくすることができる。これにより、織物、編物、組み紐、ロープ、コードなどの後加工工程において、糸がダメージを受けて糸にキンクバンドが発生した後でも、高温高湿度に対して優れた耐久性を有するようになる。ここでいう有機顔料は、前述のごとく熱分解温度が200℃以上の耐熱性を有し、鉍酸に溶解するものであり、好ましくはその分子構造中に-N=及び/又はNH-を有する有機顔料である。より好ましくは、ペリノン及び/又はペリレン類、フタロシアニン類またはキナクリドン類の有機顔料である。

[0038] 本発明に係る上記のポリベンザゾール繊維は、望ましくは繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が0.8-1.4:1である。繊維中に残留する無機塩基の鉍酸に対する化学量論比が小さすぎると、糸内部のpHが極端に酸性となるため、PBZ分子の加水分解が進行し、強度が低下しやすくなる。キンクバンドがない場合と比較して、キンクバンドが発生したポリベンザゾール繊維ではこの傾向がさらに顕著になり、高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下が大きくなる。一方、繊維中に残留する無機塩基の鉍酸に対する化学量論比が大きすぎると、糸内部のpHが極端に塩基性となるため、PBZ分子の加水分解が進行し、強度が低下しやすくなる。キンクバンドがない場合と比較して、キンクバンドが発生したポリベンザゾール繊維ではその傾向がさらに顕著になり、高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下が大きくなる。以上より、繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比は0.8-1.4:1であることが望ましく、より好ましくは1.0-1.3:1であり、繊維中どの部分においても上記化学量論比を実現していることが望ましい。洗浄中での無機塩基による中和方法としては、ガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式などが挙げられるが、特に限定されるものではない。

[0039] 本発明に係る上記ポリベンザゾール繊維は、前述した有機顔料の繊維中の含有率が2-8質量%であることが望ましく、より好ましくは3-6質量%である。含有率が低

すぎると、有機顔料を糸中に含有せしめることによる期待効果、すなわち、糸にキンクバンドが発生した後の耐久性、具体的には高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下抑制効果が低減される。一方、含有率が高すぎると、フィラメント繊維の増加や繊維斑を惹起し、初期の糸強度が低くなることがある。含有率が2〜8質量%の範囲では、繊維中で有機顔料が欠点となって繊維の初期強度が低下すること無く、また、紡糸時の可紡性も良好であり、糸切れの無い良好な操業性が維持される。これは、添加した顔料が鉍酸に溶解するため、ポリマードープ中でも溶解していることに基づくものと推測しているが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

[0040] 本発明に係る上記ポリベンザゾール繊維は、単糸の平均直径Dが5〜22  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは10〜20  $\mu\text{m}$ である。

また、繊維長100mmの測定での平均強度が、4.5GPa以上であることが好ましく、より好ましくは5.0〜8.0GPaである。

[0041] 更に本発明に係るポリベンザゾール繊維は、上述のとおり、望ましくは有機顔料を繊維中に含有せしめたものである。したがって繊維の繊維径斑に対しては、十分な管理が要求される。本発明に係るポリベンザゾール繊維は、繊維長500mmにわたって10mm間隔で単糸の直径を測定した際の変動係数CV(標準偏差/平均値)が0.08以下であることが望ましく、0.06以下であることがより好ましい。変動係数CVが大きすぎると、細い部分での応力集中が生じ破断が発生しやすくなる。

[0042] 本発明のポリベンザゾール繊維は、高温高湿度に対する優れた耐久性を有しているため、以下のように、様々な物品への使用に適している。とりわけ、本発明のポリベンザゾール繊維は、紡績糸、ゴム補強材、繊維強化複合材料、織編物、防刃材または防弾チョッキ、ロープ、セールクロスなどの物品に、好適に適用される。

[0043] 本発明のポリベンザゾール繊維は、紡績糸、とりわけ、高強度、高耐熱を必要とする消防服、耐熱服、作業服等に用いる防護材料や防護衣料、および高強度、高耐熱を必要とする搬送材、クッション材、被覆保護材等に用いる産業用資材を構成する繊維構造物のための紡績糸として好適に使用し得る。

本発明による紡績糸には、他の繊維とブレンドした複合紡績糸も含まれる。他の繊維としては、天然繊維、有機繊維、金属繊維、無機繊維、鉍物繊維等が挙げられる。

また、ブレンドの方法または形態については特に限定されず、一般的な混打綿混紡法を用いてもよいし、芯鞘構造を形成させることも可能である。

[0044] 本発明のポリベンザゾール繊維は、タイヤ、ベルト、ホースなどのゴム補強材料としても好適に使用し得る。

本発明によるゴム補強用コードに使用されるポリベンザゾール繊維には、耐疲労性を改善する観点から、リング撚糸機などを用いて片撚りもしくは双糸撚りを与えることができる。その場合、撚り係数(K)は10〜100であればよい。

また、ゴムとの接着性を改善すべく、上記ポリベンザゾール繊維の表面にコロナ処理やプラズマ処理等を施してもよい。さらに、繊維表面或はコロナ処理等を施した繊維表面と反応可能な化合物を、ポリベンザゾール繊維に付与してもよい。また、ゴムとの接着性を向上させるため、ポリベンザゾール繊維にディップ処理を施してもよい。当該処理液としては、(A)エポキシ樹脂の水分散液、(B)ブロックイソシアネートの水分散液、(C)ゴムラテックスの水分散液、(D)レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂ーゴムラテックス(RFL)混合液を、単独で若しくはこれらを組み合わせて用い、一段または二段以上の多段処理により処理を行うことが一般的であるが、その他の方法を用いてもよい。

[0045] 本発明のポリベンザゾール繊維は、複合材料にも好適に使用し得る。本発明のポリベンザゾール繊維からなる複合材料は、一方向強化、擬等方積層、織物積層のいずれの形態であつてもよい。また、マトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂、PPS、PEEKなどのスーパーエンブラ、もしくはPE、PP、ポリアミドなどの汎用熱可塑性樹脂など、いずれの樹脂を使用してもよい。

[0046] 本発明のポリベンザゾール繊維は、織編物、とりわけ、高強度、高耐熱を必要とする消防服、耐熱服、作業服等に用いる防護材料、防護衣料、および高強度、高耐熱を必要とする搬送材、クッション材、被覆保護材等に用いる産業用資材を構成する繊維構造物のための織編物としても好適に使用し得る。

本発明による織編物には、他の繊維と組み合わせた複合織編物も含まれる。他の繊維としては、天然繊維、有機繊維、金属繊維、無機繊維、鉱物繊維等が挙げられる。さらに、組み合わせ方法について特に限定されるものではなく、織物においては

交織や二重織やリップストップ等、編物については交編や二重編でさらに丸編、横編、経編、ラッセル編等を採用することが可能である。また、織編物を構成する繊維束についても、特に限定されるものではなく、モノフィラメント、マルチフィラメント、撚糸、合撚糸、カバリング糸、紡績糸、牽切紡績糸、芯鞘構造糸、組紐等を使用することができる。

- [0047] 本発明のポリベンザゾール繊維は、チョッキ、手袋等の防刃材用にも好適に使用し得る。本発明に係わる防刃材は、ポリベンザゾール繊維からなる織物を積層したもので構成される。織物の組織としては、平組織、綾組織その他、通常、織物に用いられる組織のいずれを用いてもよい。好ましくは、平組織、綾組織など目ずれが起きにくい組織を用いると、高い防刃性能を発現させることができる。

本発明による防刃材に使用されるポリベンザゾール繊維の繊度は、600dtex以下、好ましくは300dtex以下の低繊度であると、高い防刃性能を得やすい。また、本発明による防刃材に用いる織物の織り密度は、30本/25mm以上であることが好ましく、より好ましくは50本/25mm以上である。密度が低い場合、糸が動きやすいため十分な防刃性能を得られない場合がある。さらに、織物の目付は100g/m<sup>2</sup>以上であることが好ましく、さらに150g/m<sup>2</sup>以上であると、より優れた防刃性能を発揮できる。また、本発明で使用する織物の一部または全面に、樹脂をコーティングあるいは含浸してもよい。本発明の防刃材は該織物を積層したものであるが、織物同士を高強度のミシン糸で一体に縫いつけた状態で使用することも可能である。

- [0048] 本発明のポリベンザゾール繊維は、防弾チョッキ用にも好適に使用し得る。本発明に係わる防弾チョッキは、ポリベンザゾール繊維からなる織物を積層したもので構成される。織物の組織としては、平組織、綾組織その他通常織物に用いられる組織のいずれを用いてもよい。好ましくは、平組織、綾組織など目ずれが起きにくい組織を用いると、高い防弾性能を発現させることができる。本発明による防弾チョッキに使用されるポリベンザゾール繊維の繊度は、好ましくは1110dtex以下、より好ましくは600dtex以下の低繊度であると、高い防弾性能を得やすい。また、本発明による防弾チョッキに用いる織物の織り密度は、40本/25mm以下であることが好ましい。さらに、織物の目付は200g/m<sup>2</sup>以下であることが好ましく、さらに150g/m<sup>2</sup>であると、

より優れた防弾性能を発揮できる。本発明の防弾チョッキは該織物を積層したものであるが、織物同士を高強度のミシン糸で一体に縫いつけた状態で使用することも可能である。

- [0049] 本発明のポリベンザゾール繊維は、セールクロスにも好適に使用し得る。本発明に係わるセールクロスは、例えばポリエチレン繊維、パラアラミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維または炭素繊維などの、他の高強度繊維を組み合わせ使用することができる。セールクロスでは、複雑な方向に繊維で補強されている。本発明では、ポリベンザゾール繊維の繊維軸方向の耐久性、すなわち、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合の強度保持率が改善されていることが重要である。

### 実施例

- [0050] 以下に実例を用いて本発明を具体的に説明する。本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

- [0051] (フィラメントの撚りかけ方法)

JIS-L1013に準じて、検ねん器を用い、つかみ間隔を50cmとして、下記の計算式から得られる所定荷重のもと、検ねん器に試料を取り付け、撚り係数30となるように撚りかけを行った。なお、撚りかけはS撚りとした。30秒放置した後、S撚りで撚り係数6になる撚り数まで解撚し、S撚りの撚り係数6のサンプルを得た。なお、撚りをかける際の所定荷重(a)の計算式、および撚り係数(K)と撚り数(Tw)の関係式を下記に示す。

$$a = (1/10)DK = 0.124 \times Tw \times D^{1/2}$$

a: 所定荷重(g)

Tw: 撚数(回/inch)

D: フィラメント繊維度(Dtex)

- [0052] (高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

高温かつ高湿度下における耐久性の評価は、高温かつ高湿度保管処理前の引張強度に対する処理後の引張強度の保持率で評価を行った。



直径10cmの樹脂ボビンに、上記撚りかけ方法により撚りをかけたサンプル(S撚りの撚り係数6の状態)を巻き付けた状態で、恒温恒湿器中、高温かつ高湿度保管処理した後、サンプルを取り出した。室温下で引張試験を実施して得られた引張強度測定値を $a$  (cN/dtex)、上記撚りかけ方法により撚りをかけたサンプル(S撚りの撚り係数6の状態)の引張試験を室温下で実施して得られた引張強度の測定値を $b$  (cN/dtex)とし、 $a$ を $b$ で割って100を掛けて強度保持率を求めた。なお、高温高湿度下での保管処理にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて240時間処理を実施した。引張強度の測定は、JIS-L1013に準じて引張試験機(島津製作所製、型式AG-50KNG)にて測定した。

[0053] (フィラメント中の残留リン濃度、ナトリウム濃度の評価方法)

フィラメント中の残留リン濃度は、試料を湿式分解後、モリブデンブルー法による比色分析により求めた。フィラメント中のナトリウム濃度は試料を炭化、灰化、酸溶解後、1. 2N-HCl溶液とし、原子吸光法により求めた。

[0054] (繊維径の測定方法)

繊維径の測定は、光学的な手法、マイクロメーターのような機械的な手法のいずれによって行ってもよい。測定作業の簡便性からは、走査電子顕微鏡(SEM)やレーザー式外径測定器等の光学的方法が好ましい。また、繊維母集団の全体像を反映させる為に、多くの単糸の測定実施する必要がある。まず、可能な限り多くの単糸の測定をする必要があり、少なくとも全フィラメント数の5%、さらに好ましくは全フィラメント数の7%について測定を実施する。ポリベンザゾール繊維の太細変動については、フィラメント間の変動よりも糸長方向の変動の方が大きい場合が多いので、糸長方向にも十分な数の測定を実施する必要がある。従って、糸長方向には少なくとも500mm以上、より好ましくは750mm以上にわたって測定し、その際の測定間隔は間隔が広い場合でも25mm以下、より好ましくは12mm以下とする。測定間隔が長いと細くくびれた部分の繊維直径を測定点から漏らしてしまう恐れがあるが、現実的な変動パターンを考慮すると5mm未満の測定間隔では直径の変化量は極僅かである。かかる観点から、本発明においては繊維長500mmにわたって10mm間隔で単糸直径

の実測を行う方法を採用した。走査電子顕微鏡(SEM)を用いて倍率5000倍で単糸直径を測定し、その平均値と正規分布を仮定した標準偏差を算出して、下記に示す式で変動係数(CV)を算出した。なお、事前に直径既知のラテックスビーズを用いて走査電子顕微鏡の倍率補正を行った後、測定を実施した。

$CV = \text{単糸直径の標準偏差} [\mu\text{m}] / \text{単糸直径の平均値} [\mu\text{m}]$

[0055] (セールクロスサンプルの高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

セールクロスサンプルの高温かつ高湿度下における耐久性の評価は、サンプルを恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態(温度:  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度:  $65 \pm 2\%$ )の試験室内に取り出し、30分以内に引張試験を実施し、高温かつ高湿度保管処理前の引張強度に対する処理後の引張強度の保持率で評価を行った。高温高湿度下での保管処理にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、 $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度80%の条件下にて240時間処理を実施した。引張強度の測定は、JIS-L1096に準じて引張試験機(島津製作所製、型式AG-50KNG)にて、試料幅2.5cmで測定した。

[0056] (ゴム補強用コードまたは複合材料サンプルの高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

ゴム補強用コードまたは複合材料サンプルの高温かつ高湿度下における耐久性の評価は、サンプルを恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態(温度:  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度:  $65 \pm 2\%$ )の試験室内に取り出し、30分以内に引張試験を実施し、高温かつ高湿度保管処理前の引張強度に対する処理後の引張強度の保持率で評価を行った。高温高湿度下での保管処理にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、 $80^\circ\text{C}$ 、相対湿度80%の条件下にて240時間処理を実施した。引張強度の測定は、JIS-L1013に準じて引張試験機(島津製作所製、型式AG-50KNG)にて測定した。

[0057] (高強度繊維ロープの高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

高強度繊維ロープの耐久性の評価は、上記の撓りかけ処理を施さずに実施した。高温かつ高湿度下における強度低下の評価は、恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態(温度:  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $65 \pm 2\%$ )の試験室内に取り

出し、30分以内に引張試験を実施し、処理前の強度に対する処理後の強度保持率で評価を行った。なお、高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて240時間処理を実施した。強度保持率は、高温高湿度保管前後の引張強度を測定し、高温高湿度保管試験後の引張強度を高温高湿度保管試験前の引張強度で割って100を掛けて求めた。

[0058] (織編物サンプルの高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

織編物サンプルの高温かつ高湿度下における耐久性の評価は、サンプルを恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態(温度:20±2℃、相対湿度:65±2%)の試験室内に取り出し、30分以内に引張試験を実施し、高温かつ高湿度保管処理前の引張強度に対する処理後の引張強度の保持率で評価を行った。高温高湿度下での保管処理にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて240時間処理を実施した。織物の引張強度の測定は、JIS-L1096に準じ、また、編物の引張強度の測定は、JIS-L1018に準じて、引張試験機(島津製作所製、型式AG-50KNG)にて測定した。

[0059] (複合材料サンプルの作製方法)

繊維糸条を、撚りがかからないように横取りで巻き出し、φ100mmのステンレス製円柱5本の表面に交互に接触させて開繊させた後に、半径50mmの1/4円を有する曲面状のダイに接触させ、走行する繊維糸条の進行方向に対して、曲面状のダイの入口部にスリットを設け樹脂を吐出して繊維に樹脂を被覆し、この曲面上で張力をかけたまま繊維糸条を走行させてせん断抵抗を与えて樹脂を含浸させた。その後、樹脂を含浸させた繊維糸条を、導入部とノズル部を有するダイに通し、冷却してロッド状の複合材料を得た。図1に樹脂含浸装置およびダイの一例を示す。樹脂として、株式会社クラレ製エチレンビニルアルコール共重合体「エバール(登録商標)」(105B)を用い、ダイとして、導入角30°、ノズル径0.6mmφ、平行部長さ0.5mmのダイを用いた。

[0060] (紡績糸の高温かつ高湿度下における耐久性の評価方法)

紡績糸の耐久性の評価は、上記の撚りかけ処理を施さずに実施した。紡績糸を樹脂ボビンに巻きつけた状態で恒温恒湿器中、高温かつ高湿度保管処理した後サンプルを取り出し、室温下で引張試験を実施して得られた引張強度測定値を、高温高湿度保管処理を施していない紡績糸の室温下で引張試験を実施して得られた引張強度測定値で割って100を掛けて強度保持率を求めた。なお、高温高湿度下での保管処理にはカット前のフィラメントの場合と同様に、ヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて240時間処理を実施した。引張強度の測定は、JIS-L1095に準じて糸長200mmで引張試験機(島津製作所製、型式AG-50KNG)にて測定した。

[0061] (実施例1)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334. 5g, テレフタル酸260. 8g, 122%ポリリン酸2078. 2gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2. 0kgにスレン14. 8gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11. 5  $\mu$ m、1. 5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0. 18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記方法により、得られたポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4600ppm、ナトリウム濃度は3600ppm、Na/Pモル比は1. 05であった。

上記方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

[0062] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスに、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

[0063] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は89%であった。

[0064] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

[0065] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4220N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は16

60N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

[0066] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、 $135\text{g}/\text{m}^2$ であった。たて糸方向の引っ張り強度は、 $5850\text{N}/3\text{cm}$ であった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

[0067] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.29であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0068] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は $15.3\text{cN}/\text{dtex}$ であった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は84%であった。

[0069] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、 $135\text{g}/\text{m}^2$ であった。たて糸方向の引っ張り強度は、 $5600\text{N}/3\text{cm}$ であった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

[0070] (実施例2)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを $60^\circ\text{C}$ で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して $135^\circ\text{C}$ で25時間、 $150^\circ\text{C}$ で5時間、 $170^\circ\text{C}$ で20時間反応せしめた。得られた $30^\circ\text{C}$ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が $30\text{dL}/\text{g}$ のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgに銅フタロシアニン14.8gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が $11.5\mu\text{m}$ 、 $1.5$ デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度 $175^{\circ}\text{C}$ で孔径 $0.18\text{mm}$ 、孔数 $166$ のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は $65^{\circ}\text{C}$ とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が $5000\text{ppm}$ 以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は $200\text{m}/\text{分}$ とした。

巻き取った糸を $1\%\text{NaOH}$ 水溶液で $10$ 秒間中和し、その後 $120$ 秒間水洗した後、 $80^{\circ}\text{C}$ で $4$ 時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は $4500\text{ppm}$ 、ナトリウム濃度は $2400\text{ppm}$ 、 $\text{Na}/\text{P}$ モル比は $0.72$ であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は $83\%$ であった。

[0071] 得られたポリベンザゾール繊維 $6$ 本を撚りが加わらないように合糸して総デニール $1500$ の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに $1$ インチあたり $5$ 本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ $12$ ミクロンの $2$ 軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスに、補強繊維糸条が $5$ 本含まれるように幅 $2.5\text{cm}$ 、長さ $50\text{cm}$ の大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は $82\%$ であった。

[0072] また、得られたポリベンザゾール繊維 $6$ 本を、 $Z$ 方向に $32\text{T}/10\text{cm}$ の撚りを加えながら撚り合わせた後、これを $2$ 本合せて $S$ 方向に $32\text{T}/10\text{cm}$ の撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は $240^{\circ}\text{C}$ 、二段目のディップ処理液は $\text{RFL}$ 液であり、処理温度は $235^{\circ}\text{C}$ とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は $85\%$ であった。

[0073] また、得られたポリベンザゾール繊維 $12$ 本を、 $1\text{m}$ あたり $80$ 回の撚りを加えながら撚

り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

- [0074] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4250N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1710N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は80%であった。

- [0075] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、134g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5890N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

- [0076] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は80%であった。

- [0077] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は14.8cN/dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は81%であった。



[0078] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ55 5dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、136g／m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5580N／3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は80％であった。

[0079] (実施例3)

窒素気流下、4, 6-ジアミノルゾルシノール二塩酸塩334. 5g, テレフタル酸260. 8g, 122%ポリリン酸2078. 2gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL／gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2. 0kgに銅フタロシアニン14. 8gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11. 5  $\mu$ m、1. 5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0. 18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ポビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m／分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4400ppm、ナトリウム濃度は3600ppm、Na／Pモル比は1. 10であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は88％であった。

[0080] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入した

スクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスに、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は90%であった。

[0081] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は91%であった。

[0082] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は90%であった。

[0083] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打ち込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4250N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1670N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

[0084] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物

の重量は、 $136\text{g}/\text{m}^2$ であった。たて糸方向の引っ張り強度は、 $5800\text{N}/3\text{cm}$ であった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

[0085] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

[0086] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引っ張り強度は $15.8\text{cN}/\text{dtex}$ であった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は85%であった。

[0087] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、 $135\text{g}/\text{m}^2$ であった。たて糸方向の引っ張り強度は、 $5620\text{N}/3\text{cm}$ であった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

[0088] (実施例4)

窒素気流下、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを $60^\circ\text{C}$ で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して $135^\circ\text{C}$ で25時間、 $150^\circ\text{C}$ で5時間、 $170^\circ\text{C}$ で20時間反応せしめた。得られた $30^\circ\text{C}$ のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が $30\text{dL}/\text{g}$ のポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgに銅フタロシアニン14.8gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が $11.5\mu\text{m}$ 、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度 $175^\circ\text{C}$ で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエア

ギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後3秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4700ppm、ナトリウム濃度は5400ppm、Na/Pモル比は1.55であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

[0089] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロス、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

[0090] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は87%であった。

[0091] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は88%であった。

[0092] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステーブルファイバー

を製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4190N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1660N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

[0093] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、135g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5700N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

[0094] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

[0095] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は15.1cN/dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は84%であった。

[0096] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、136g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5550N/3cmであった。

得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0097] (実施例5)

窒素気流下、4, 6-ジアミノノゾルシノール二塩酸塩334. 5g, テレフタル酸260. 8g, 122%ポリリン酸2078. 2gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2. 0kgに銅フタロシアニン4. 4gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11. 5  $\mu$ m、1. 5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0. 18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4500ppm、ナトリウム濃度は4000ppm、Na/Pモル比は1. 20であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は81%であった。

[0098] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスに、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2. 5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、

強度保持率は82%であった。

[0099] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は83%であった。

[0100] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は81%であった。

[0101] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4300N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1740N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

[0102] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、133g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5920N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は80%であった。

[0103] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニ

ール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.29であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は79%であった。

[0104] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は14.5cN/dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は80%であった。

[0105] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、133g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5690N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は79%であった。

[0106] (実施例6)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸260.8g、122%ポリリン酸2078.2gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめた。得られた30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープ2.0kgに銅フタロシアニン32.5gを添加して攪拌混合した。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。



巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4400ppm、ナトリウム濃度は3400ppm、Na/Pモル比は1.04であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

[0107] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロス、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は89%であった。

[0108] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は85%であった。

[0109] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は88%であった。

[0110] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステーブルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4010N

／3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20／1Neを用い、たて方向68目／インチ、よこ方向に29目／インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1590N／5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

[0111] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、138g／m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5610N／3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

[0112] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.31であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

[0113] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は15.5cN／dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は85%であった。

[0114] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、138g／m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5280N／3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

[0115] (実施例7)

窒素気流下、122%ポリリン酸2165.5g中に4,6-ジアミノルゾルシノール二塩酸

塩334. 5g, テレフタル酸252. 7gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸5. 6gと銅フタロシアニン19. 5gを116%ポリリン酸74. 4gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11. 5  $\mu$ m、1. 5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0. 18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後120秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4600ppm、ナトリウム濃度は2400ppm、Na/Pモル比は0. 70であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

[0116] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロス、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2. 5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は81%であった。

[0117] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えな

がら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は86%であった。

[0118] また、得られたポリベンザソール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

[0119] また、得られたポリベンザソール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4240N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1690N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0120] また、得られたポリベンザソール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、136g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5820N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0121] また、得られたポリベンザソール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積

分率で0.29であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は81%であった。

[0122] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は15.0cN/dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は83%であった。

[0123] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、135g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5500N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は80%であった。

[0124] (実施例8)

窒素気流下、122%ポリリン酸2165.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸252.7gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸5.6gと銅フタロシアニン19.5gを116%ポリリン酸74.4gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4900ppm、ナトリウム濃度は4200ppm、Na/Pモル比は1.15であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は89%であった。

[0125] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスに、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は88%であった。

[0126] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は91%であった。

[0127] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は92%であった。

[0128] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステーブルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4210N

／3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は88%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20／1Neを用い、たて方向68目／インチ、よこ方向に29目／インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1660N／5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

[0129] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、135g／m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5780N／3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

[0130] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は89%であった。

[0131] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は16.0cN／dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は86%であった。

[0132] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、136g／m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5480N／3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

[0133] (実施例9)

窒素気流下、122%ポリリン酸2165.5g中に4,6-ジアミノルゾルシノール二塩酸

塩334. 5g, テレフタル酸252. 7gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸5. 6gと銅フタロシアニン19. 5gを116%ポリリン酸74. 4gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が29dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11. 5  $\mu$ m、1. 5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0. 18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後3秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4800ppm、ナトリウム濃度は5600ppm、Na/Pモル比は1. 57であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

[0134] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクримを製造した。得られたスクримを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロス、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2. 5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

[0135] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えな



がら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は86%であった。

[0136] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は88%であった。

[0137] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4150N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1670N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

[0138] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、136g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5790N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0139] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積

分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0140] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は15.0cN/dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は84%であった。

[0141] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、135g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5560N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0142] (実施例10)

窒素気流下、122%ポリリン酸2165.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g、テレフタル酸252.7gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸5.6gと銅フタロシアニン5.6gを116%ポリリン酸74.4gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4500ppm、ナトリウム濃度は3800ppm、Na/Pモル比は1.14であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0143] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスに、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は81%であった。

[0144] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は82%であった。

[0145] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

[0146] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4380N

／3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20／1Neを用い、たて方向68目／インチ、よこ方向に29目／インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1760N／5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

[0147] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、135g／m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、6040N／3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は81%であった。

[0148] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は78%であった。

[0149] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は14.6cN／dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は81%であった。

[0150] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本／インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、134g／m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5770N／3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は78%であった。

[0151] (実施例11)

窒素気流下、122%ポリリン酸2165.5g中に4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸

塩334. 5g, テレフタル酸252. 7gを添加して60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して120℃で4時間、135℃で20時間、150℃で5時間反応せしめた。さらにこのオリゴマードープにテレフタル酸5. 6gと銅フタロシアニン41. 1gを116%ポリリン酸74. 4gに添加した分散液を加えた後、170℃で5時間、200℃で10時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が28dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11. 5  $\mu$ m、1. 5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0. 18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4800ppm、ナトリウム濃度は3900ppm、Na/Pモル比は1. 09であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

[0152] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロス、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2. 5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

[0153] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えな

がら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は88%であった。

[0154] また、得られたポリベンザソール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は89%であった。

[0155] また、得られたポリベンザソール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は3990N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1560N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

[0156] また、得られたポリベンザソール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、138g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5590N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は86%であった。

[0157] また、得られたポリベンザソール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積

分率で0.29であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

[0158] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は15.3cN/dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は85%であった。

[0159] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、137g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5310N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。

[0160] (実施例12)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, キナクリドン19.2g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドーブを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5μm、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドーブを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン

濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4900ppm、ナトリウム濃度は3900ppm、Na/Pモル比は1.07であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は85%であった。

[0161] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクримを製造した。得られたスクримを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスに、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

[0162] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップコードの高温かつ高湿度下における耐久性は84%であった。

[0163] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は87%であった。

[0164] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4120N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は84%であった。



さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1610N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は83%であった。

[0165] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、136g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5830N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は81%であった。

[0166] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0167] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステーブルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡績糸の引張強度は15.0cN/dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は84%であった。

[0168] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、135g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5500N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は82%であった。

[0169] (比較例1)

窒素気流下、4,6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩334.5g, テレフタル酸260.8g, 122%ポリリン酸2078.2gを60℃で1時間攪拌した後、ゆっくりと昇温して135℃で25時間、150℃で5時間、170℃で20時間反応せしめ、30℃のメタンスルホン

酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリ(p-フェニレンベンゾビスオキサゾール)ドープを得た。

その後、単糸フィラメント径が11.5  $\mu$ m、1.5デニールになるような条件で紡糸を行った。紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから紡糸ドープを押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は65℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを樹脂ボビンに巻き取った。なお、巻取速度は200m/分とした。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後15秒間水洗した後、80℃で4時間乾燥した。上記に記載した方法により、得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は4400ppm、ナトリウム濃度は4000ppm、Na/Pモル比は1.22であった。

上記に記載した方法で高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は77%であった。

[0170] 得られたポリベンザゾール繊維6本を撚りが加わらないように合糸して総デニール1500の糸条とし、その糸条をたて方向及びよこ方向ともに1インチあたり5本挿入したスクリムを製造した。得られたスクリムを、ポリウレタン系接着剤を塗布した厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルム間に挟み、硬化乾燥させてセールクロスを製造した。得られたセールクロスに、補強繊維糸条が5本含まれるように幅2.5cm、長さ50cmの大きさに切り出し、高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は76%であった。

[0171] また、得られたポリベンザゾール繊維6本を、Z方向に32T/10cmの撚りを加えながら撚り合わせた後、これを2本合せてS方向に32T/10cmの撚りを掛けて生コードを得た。次いで生コードに二段のディップ処理を施してディップコードを作成した。一段目のディップ処理液はエポキシ樹脂の水分散液であり、処理温度は240℃、二段目のディップ処理液はRFL液であり、処理温度は235℃とした。得られたディップ

コードの高温かつ高湿度下における耐久性は78%であった。

- [0172] また、得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり80回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸8本を通常の装置を用いて編組することで8打ち構造のロープを製造した。得られたロープの高温湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は78%であった。

- [0173] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20/1Neの紡績糸を製作し、2本を撚り合わせて20/2Neの双糸を得た。

得られた双糸を用い、たて方向に68本/インチ、よこ方向に60本/インチの打込み本数で2/1綾織物を製作した。得られた織物のたて方向の引張強度は4270N/3cmであった。続いて得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は72%であった。

さらに上記で得られた紡績糸20/1Neを用い、たて方向68目/インチ、よこ方向に29目/インチの丸編物を製作した。得られた丸編物のたて方向の引張強度は1590N/5cmであった。続いて得られた丸編物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は70%であった。

- [0174] また、得られたポリベンザゾール繊維ヤーンを使用して、たて、よこ各方向に60本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、134g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5780N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は73%であった。

- [0175] また、得られたポリベンザゾール繊維4本を、撚りが加わらないように合わせ総デニール1000の糸条を得た。得られた糸条を使用して、上記に記載した複合材料サンプルの作製方法により複合材料を得た。得られた複合材料中の繊維含有率は体積分率で0.30であった。また、得られた複合材料の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は73%であった。

- [0176] また、得られたポリベンザゾール繊維より、カット長51mmのステープルファイバーを製作し、撚り係数3.5に設定し、綿番手で20Neの紡績糸を製作した。得られた紡

績糸の引張強度は9.3cN/dtexであった。また、得られた紡績糸の高温多湿下での耐久試験後の強度保持率は75%であった。

- [0177] また、得られたポリベンザゾール繊維2本を、撚りが加わらないように合わせ太さ555dtexのヤーンを得た。得られたヤーンを使用して、たて、よこ各方向に30本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、133g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、5540N/3cmであった。得られた織物の高温かつ高湿度下における耐久性の評価を実施した結果、強度保持率は71%であった。

- [0178] 以上の結果を表1から表3にまとめる。これらの表から明らかなように、比較例と比べ、各実施例のポリベンザゾール繊維およびそれからなる物品は、高温かつ高湿度下における耐久性が良好であることがわかる。

- [0179] [表1]

表1

	顔料の種類	ポリベンザゾール繊維							高温かつ高湿度下における 耐久性の評価結果
		繊維中の 顔料含有率	初期強度	CV	繊維中 リン濃度	繊維中 Na濃度	Na/P モル比	%	
実施例1	スレン	% 5.0	GPa 5.8	-	ppm 4600	ppm 3600	-	-	86
実施例2	銅フタロシアニン	5.0	5.9	0.036	4500	2400	0.72		83
実施例3	銅フタロシアニン	5.0	5.9	0.034	4400	3600	1.10		88
実施例4	銅フタロシアニン	5.0	5.8	0.040	4700	5400	1.55		86
実施例5	銅フタロシアニン	1.5	6.0	0.047	4500	4000	1.20		81
実施例6	銅フタロシアニン	10	5.6	0.062	4400	3400	1.04		87
実施例7	銅フタロシアニン	5.0	5.9	0.057	4600	2400	0.70		84
実施例8	銅フタロシアニン	5.0	5.8	0.043	4900	4200	1.15		89
実施例9	銅フタロシアニン	5.0	5.8	0.039	4800	5600	1.57		86
実施例10	銅フタロシアニン	1.5	6.1	0.031	4500	3800	1.14		82
実施例11	銅フタロシアニン	10	5.5	0.059	4800	3900	1.09		87
実施例12	キナクリドン	5.0	5.7	0.039	4900	3900	1.07		85
比較例1	-	0	6.3	0.028	4400	4000	1.22		77

[0180] [表2]

表2

	セールクロス	ディップコード	ポリベンザソール 繊維ロープ	ポリベンザソール繊維織物 (綾織物)		ポリベンザソール繊維編物 (丸編物)		ポリベンザソール繊維織物 (平織物、防刃材用途)		
	耐久性	耐久性	耐久性	織物物性	耐久性	編物物性	耐久性	織物物性	目付	耐久性
	%	%	%	N/3cm	%	N/5cm	%	N/3cm	g/m <sup>2</sup>	%
実施例1	87	89	87	4220	86	1660	85	5850	135	84
実施例2	82	85	85	4250	82	1710	80	5890	134	82
実施例3	90	91	90	4250	87	1670	85	5800	136	86
実施例4	86	87	88	4190	84	1660	83	5700	135	83
実施例5	82	83	81	4300	83	1740	83	5920	133	80
実施例6	89	85	88	4010	87	1590	85	5610	138	86
実施例7	81	86	86	4240	83	1690	82	5820	136	82
実施例8	88	91	92	4210	88	1660	85	5780	135	86
実施例9	84	86	88	4150	85	1670	83	5790	136	82
実施例10	81	82	84	4380	82	1760	83	6040	135	81
実施例11	87	88	89	3990	86	1560	85	5590	138	86
実施例12	83	84	87	4120	84	1610	83	5830	136	81
比較例1	76	78	78	4270	72	1590	70	5780	134	73

[0181] [表3]

表3

	複合材料		ポリベンザゾール繊維紡績糸		ポリベンザゾール繊維織物 (平織物、防弾チョッキ用途)		
	複合材料中の 繊維含有率	耐久性	初期強度	耐久性	織物物性	目付	耐久性
	体積分率	%	cN/dtex	%	N/3cm	g/m <sup>2</sup>	%
実施例1	0.29	82	15.3	84	5600	135	83
実施例2	0.30	80	14.8	81	5580	136	80
実施例3	0.30	87	15.8	85	5620	135	85
実施例4	0.30	83	15.1	84	5550	136	82
実施例5	0.29	79	14.5	80	5690	133	79
実施例6	0.31	85	15.5	85	5280	138	84
実施例7	0.29	81	15	83	5500	135	80
実施例8	0.30	89	16	86	5480	136	84
実施例9	0.30	82	15	84	5560	135	82
実施例10	0.30	78	14.6	81	5770	134	78
実施例11	0.29	85	15.3	85	5310	137	84
実施例12	0.30	82	15	84	5500	135	82
比較例1	0.30	73	9.3	75	5540	133	61

## 産業上の利用可能性

[0182] 本発明によると、糸にキンクバンドが発生した後に高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるポリベンザゾール繊維を

提供できる。そのため、該繊維を使用することにより、織物、編物、組み紐、ロープ、コードなどに加工される用途、すなわち、ケーブル、電線や光ファイバー等のテンションメンバー、ロープ、等の緊張材、耐弾材等の耐衝撃用部材、手袋等の耐切創用部材、ベルト、タイヤ、靴底、ロープ、ホース、等のゴム補強材、等の実用性を高めることが可能となる。



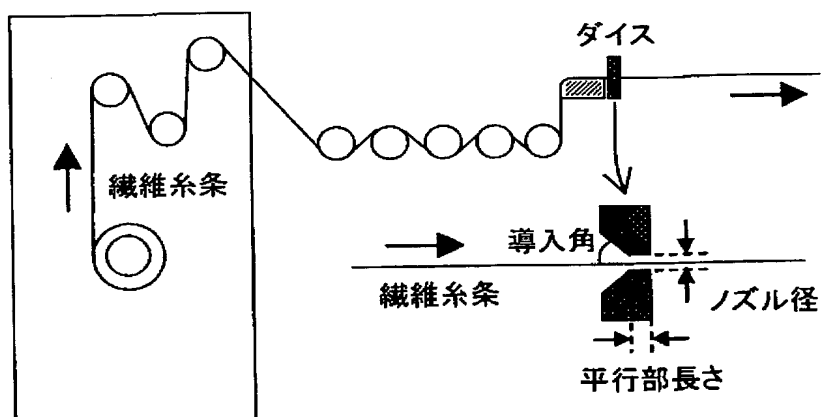
## 請求の範囲

- [1]  $(a/b) \times 100$ で定義される強度保持率(%)の値が80%以上であることを特徴とするポリベンザゾール繊維。
- 但し、a: 撚り係数30になるようにS撚りで撚りかけを行った後30秒放置し、その後S撚りで撚り係数6になる撚り数まで解撚し、その後80℃相対湿度80%の環境下で240時間処理した後に室温下に取り出して測定した強度をいう[cN/dtex]
- b: 撚り係数30になるようにS撚りで撚りかけを行った後30秒放置し、その後S撚りで撚り係数6になる撚り数まで解撚した後測定した強度をいう[cN/dtex]
- [2] 単糸の平均直径Dが5〜22  $\mu$ m、繊維長100mmの測定での平均強度が、4.5GPa以上であることを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール繊維。
- [3] 繊維長500mmにわたって10mm間隔で単糸の直径を測定した際の変動係数CV(標準偏差/平均値)が0.08以下であることを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール繊維。
- [4] 繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が0.8〜1.4:1であることを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール繊維。
- [5] 熱分解温度が200℃以上である鉍酸に溶解する有機顔料を繊維中に含有してなることを特徴とする請求項1記載のポリベンザゾール繊維。
- [6] 有機顔料の含有率が2〜8質量%であることを特徴とする請求項5記載のポリベンザゾール繊維。
- [7] 請求項1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする紡績糸。
- [8] 請求項1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とするゴム補強用コード。
- [9] 請求項1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする複合材料。
- [10] 請求項1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする織編物。
- [11] 請求項1〜6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いて

なることを特徴とする防刃材。

- [12] 請求項1～6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする防弾チョッキ。
- [13] 請求項1～6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とする高強度繊維ロープ。
- [14] 請求項1～6のいずれかに記載のポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に用いてなることを特徴とするセールクロス。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/018392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/74, 6/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/74, 6/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-27623 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims; Par. No. [0018]; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2003-213127 A (Toyobo Co., Ltd.), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims (Family: none)	1-14
A	JP 8-226080 A (Toyobo Co., Ltd.), 03 September, 1996 (03.09.96), Claims & US 5552221 A	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
04 March, 2005 (04.03.05)

Date of mailing of the international search report  
22 March, 2005 (22.03.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018392

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	'COLOUR INDEX THIRD EDITION VOLUME 4', 1971, THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS, PAGE 4618	1-14
P,X	JP 2004-27431 A (Toyobo Co., Ltd.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims (Family: none)	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/018392

Claim 1 relates to a polybenzazole fiber which is specified by the matter "the value of strength retention (%) defined by  $(a/b) \times 100$  is 80% or higher." Claim 1 involves all fibers having this property. However, the fibers which are disclosed in the meaning of Article 5 of the PCT are limited to the polybenzazole fiber "which contains a specific amount of an organic pigment which has such high heat resistance that its heat decomposition temperature is 200°C or higher and which is soluble in a mineral acid, preferably ....." The fiber claimed is considered to lack a support by the description in the meaning of Article 6 of the PCT.

The term "polybenzazole fiber in which the value of strength retention (%) defined by  $(a/b) \times 100$  is 80% or higher ....." cannot specify the scope of fibers having this material property even when technical common sense at the time of the filing of this application is taken into account. Consequently, claim 1 does not comply with the requirement of clearness in the meaning of Article 6 of the PCT.

Therefore, a search for claim 1 and the parts in which claim 1 is cited was made with respect to the fiber which is a "polybenzazole fiber in which the value of strength retention (%) defined by  $(a/b) \times 100$  is 80% or higher ....." and which contains the ingredient shown in claim 5, as specifically disclosed in the description. Furthermore, a complete search was made with respect to claim 5.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/74, 6/94

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/74, 6/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-27623 A (東洋紡績株式会社), 1996. 01. 30, 特許請求の範囲 段落【0018】 実施例 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2003-213127 A (東洋紡績株式会社), 2003. 07. 30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 03. 2005

国際調査報告の発送日

22. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

澤村 茂実

4S

9158

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-226080 A (東洋紡績株式会社) , 1996. 09. 03, 特許請求の範囲 &US 5552221 A	1-14
A	'COLOUR INDEX THIRD EDITION VOLUME 4', 1971, THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS, PAGE 4618	1-14
P, X	JP 2004-27431 A (東洋紡績株式会社) , 2004. 01. 29, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14



請求の範囲1では「 $(a/b) \times 100$ で定義される強度保持率(%)の値が80%以上」という事項で発明を特定されたポリベンザゾール繊維に関する。そして、請求の範囲1は、そのような性質を有するあらゆる繊維を包含するが、PCT第5条の意味において開示されているのは、「熱分解温度が200℃以上の高耐熱性であって鉱酸に溶解する有機顔料、好ましくは～繊維中に特定量含有せしめる」ポリベンザゾール繊維のみであって、PCT第6条の意味での明細書の開示による裏付けを欠くものと認められる。

また「 $(a/b) \times 100$ で定義される強度保持率(%)の値が80%以上～ポリベンザゾール繊維」は、出願時の技術常識を勘案しても当該物性となる繊維の範囲を特定できないから、請求の範囲1は、PCT6条における明確性の要件も欠いている。

よって、請求の範囲1及びそれを引用する部分の調査は「 $(a/b) \times 100$ で定義される強度保持率(%)の値が80%以上～ポリベンザゾール繊維」について、明細書に具体的に開示されている請求の範囲5にて記載されている成分を含有する繊維について行った。また請求の範囲5については完全な調査を行った。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**